

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-259640

(43)Date of publication of application : 03.10.1997

(51)Int.Cl.

H01B 5/14
C01G 15/00

(21)Application number : 08-095960

(71)Applicant : MINAMI UCHITSUGU
TAKADA SHINZO

(22)Date of filing : 25.03.1996

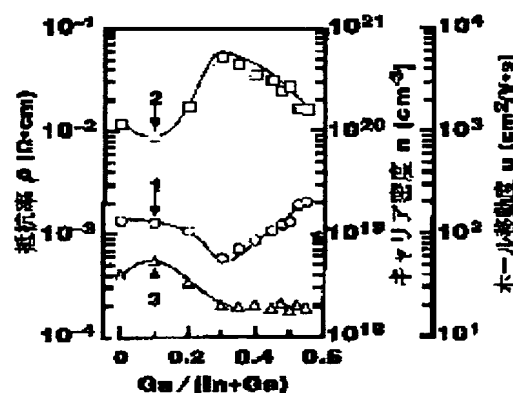
(72)Inventor : MINAMI UCHITSUGU
TAKADA SHINZO

(54) TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a transparent conductive film having higher conductivity than GaInO_2 and In_2O_3 , that is lower resistance, and an excellent optical property.

SOLUTION: An oxide film containing 15-40 atomic %, preferably 20-45 atomic %, of Ga content defined as $\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})$ is formed on a glassy ceramic substrate or a plastic-like organic substrate as a substrate by, for example, a sputtering method using a mixed powder having a pseudo-binary composition of $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ of which Ga content defined as $\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})$ is within 15-49 atomic %, preferably 20-45 atomic % as a target, and if necessary the powder is fired or if necessary molded and sintered.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

03.10.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

This Page Blank (uspto)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-259640

(43) 公開日 平成9年(1997)10月3日

(51) Int.Cl.⁶

H 0 1 B 5/14

C 0 1 G 15/00

識別記号

庁内整理番号

F I

H 0 1 B 5/14

C 0 1 G 15/00

技術表示箇所

A

Z

審査請求 未請求 請求項の数7 F D (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平8-95960

(22) 出願日 平成8年(1996)3月25日

(71) 出願人 000225670

南 内嗣

石川県金沢市八日市2丁目449-3

(71) 出願人 000169813

高田 新三

石川県石川郡野々市町柳町110番地2

(72) 発明者 南 内嗣

石川県金沢市八日市2丁目449の3

(72) 発明者 高田 新三

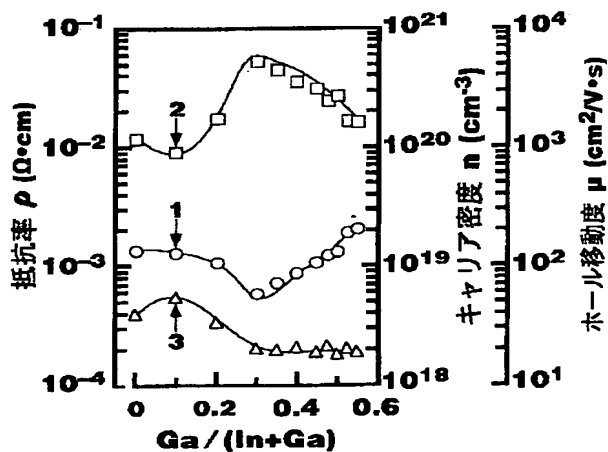
石川県石川郡野々市町柳町110-2

(54) 【発明の名称】 透明導電膜

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 GaInO_3 や In_2O_3 より一段と高い導電性、即ち、より低い抵抗率と優れた光学的特性を有する透明導電膜を提供する。

【解決手段】 Ga_2O_3 - In_2O_3 なる擬2元系組成において、 $\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})$ で示されるGa量を15~49、好ましくは20~45原子%の範囲にある組成の混合粉末、もしくは必要に応じて焼成、あるいは必要に応じて成型・焼結したものをターゲットに用い、例えば、スパッタ法により、基体としてガラスのようなセラミック質基板あるいはプラスチックのような有機質基板上に $\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})$ で示されるGa量が15~49原子%、好ましくは20~45原子%含有した酸化物膜を形成する。



【整理番号】 MT60318DD

【特許請求の範囲】

【請求項 1】基体上に、ガリウム (Ga)、インジウム (In) を含む酸化物膜、即ち $Ga_2O_3-In_2O_3$ で示される擬2元系において $Ga/(Ga+In)$ で示される Ga 量が 15~49 原子%、好ましくは 20~45 原子% 含有する酸化物膜を形成して成ることを特徴とする透明導電膜。

【請求項 2】前記請求項 1 記載の酸化物膜の Ga または In に対し IV 族または VII 族元素を 0.1 から 20 原子%、好ましくは 1 から 10 原子% の範囲で添加したことを特徴とする請求項 1 記載の透明導電膜。

【請求項 3】前記請求項 2 記載の IV 族元素がシリコン (Si)、ゲルマニウム (Ge)、錫 (Sn)、鉛 (Pb)、チタニウム (Ti) あるいはジルコニウム (Zr) である請求項 1 または 2 記載の透明導電膜。

【請求項 4】前記請求項 2 記載の VII 族元素がフッ素 (F) であり、その添加範囲は酸素 (O) に対し 0.1 ~ 20%、好ましくは 1~10% であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の透明導電膜。

【請求項 5】前記請求項 2 記載の酸化物膜の Ga または In に対しイットリウム (Y) を 0.1 から 20 原子%、好ましくは 1 から 10 原子% の範囲で添加したことを特徴とする請求項 1~3 または 4 記載の透明導電膜。

【請求項 6】前記請求項 1~4 または 5 記載の透明導電膜を製造するために使用され、 $Ga/(Ga+In)$ で示される Ga 量が 15~49 原子%、好ましくは 20~45 原子% の範囲にあることを特徴とする $Ga_2O_3-In_2O_3$ 系焼結体。

【請求項 7】面状低抗体を製造するために使用される前記請求項 1~4 または 5 記載の透明導電膜、あるいは 6 記載の焼結体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は透明タッチスイッチを製造するために使用される透明導電膜及びそれを製造するために使用される焼結体に関する。

【0002】

【従来の技術】各種ディスプレイ装置や薄膜太陽電池の透明電極、あるいは将来莫大な需要が見込まれる紫外線遮断・赤外線反射特性に優れた省エネルギー建築用窓硝子コーティング材として、可視光透過率が高く、低抵抗な特性を有する透明導電膜が欠かせない。現在最も広く利用されている透明導電膜としては、金属酸化物薄膜が主であり、高い化学的安定性を有する酸化錫 SnO_2 系 (F または アンチモン (Sb) を添加したものが主として利用されている。)、酸化インジウム (In_2O_3)、優れた電氣的・光学的特性を有する錫添加酸化インジウム [$In_2O_3-SnO_2$ 以下 ITO という]、さらに最近では、申請者らが開発した低コストで資源的にも全

く問題がなく、ITO に匹敵する優れた電氣的・光学的特性を有する酸化亜鉛 (ZnO) 系が知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする問題点】しかしながら、従来の透明導電膜では、最近高まりつつある用途の多様化に対応しきれなくなっている。例えば、透明タッチスイッチの用途では、必ずしも低抵抗率を必要としないが、むしろ大面積にわたって均一で高い光透過率、さらには任意の光屈折率を有する透明導電膜が求められている。さらに膜の性能を低下させることなく酸・アルカリ等に対する薬品耐性を自由に制御できる透明導電膜の提供が要望されているが、従来の透明導電膜ではもはや対応できなくなっている。

【0004】

【問題点を解決するための手段】 $Ga_2O_3-In_2O_3$ で示される擬2元系において、 $Ga/(Ga+In)$ で示される Ga 量が 15~49 原子%、好ましくは 20~45 原子% 含有する酸化物膜を形成して成ることを特徴とする透明導電膜を提供する。Ga 量が 15% 以下では本発明の特徴が発揮出来ない。また、49.1% 以上の範囲には従来知られている $GaInO_3$ を含んでいる。本発明になる組成域は従来知られている $GaInO_3$ とはかなり異なる組成範囲を含んでおり、 $GaInO_3$ 組成や特性からは予測できない。本発明によって、 $GaInO_3$ や In_2O_3 より一段と高い導電性、即ち、より低い抵抗率と優れた光学的特性を有する透明導電膜を提供できる。さらに本発明では、高温酸化性雰囲気中での安定性や、適度な耐薬品性を実現できることにより前記問題点を解決できる新しい透明導電膜、及び該膜を製造するために使用されるターゲット材を提供することを目的としている。

【0005】具体的には、 $Ga_2O_3-In_2O_3$ なる擬2元系組成において、 $Ga/(Ga+In)$ で示される Ga 量を 15~49、好ましくは 20~45 原子% の範囲にある組成の混合粉末、もしくは必要に応じて焼成、あるいは必要に応じて成型・焼結したものをターゲットに用い、例えば、スパッタ法により、基体としてガラスのようなセラミック質基板あるいはプラスチックのような有機質基板上に $Ga/(Ga+In)$ で示される Ga 量が 15~49 原子%、好ましくは 20~45 原子% 含有した酸化物膜を形成することによって本発明の目的を達成することができる。

【0006】本発明になる該透明導電膜の製造法としては、上記した方法のみならず真空蒸着法、化学気相結晶成長 (CVD) 法、ゾルゲル法、分子線エピタキシャル成長法等公知の任意の薄膜作製法が利用できる。

【0007】

【作 用】本発明の目的に適う上記組成範囲内の薄膜を該基体上に前述したような公知の薄膜作製法により形成する際、酸素空孔や格子間原子等の真性格子欠陥によ

る内因性ドナーやIII族元素の一部がIV族元素で置換、及びVI族元素の一部がVII族元素で置換する外因性ドナーの導入によるキャリアの生成が可能である。本発明になる薄膜は、非晶質、もしくは GaInO_3 、 GaInO_3 と In_2O_3 、 GaInO_3 と Ga_2O_3 等の混相から成る微結晶質であり上述のメカニズムによる高いキャリア生成を可能とし、その結果、 GaInO_3 や In_2O_3 には見られない低い抵抗率を達成できた。加えて該透明導電膜の光屈折率は組成を変えることにより約1.8から従来の透明導電膜の2.1まで変えることができるという特徴を有する。該膜と、2.0または2.0以上の光屈折率の薄膜もしくは透明導電膜と組み合わせて使用することにより高い導電性を有する無反射コーティング膜、干渉フィルタあるいは反射器（ブラックリフレクタ）、窓用装飾コーティング膜等に応用することができる〔特許申請中；特願平7-94555〕。該膜は不純物無添加の膜であるにも拘らず高いキャリア密度が容易に得られ、しかも光学的特性に優れた該膜を実現できるという作用効果を生み出す。また、組成を変えることにより適度な薬品耐性を持たせられるという特徴を有する。その結果多様化するニーズに十分対応できる。

【0008】

【実施例 1】 Ga_2O_3 、及び In_2O_3 の各粉末をそれぞれ33.0、67モル%のモル分率で均一に混合した後アルゴン中1000℃で5時間焼成した焼成粉を直径80mmのステンレス製皿に詰めスパッタリングターゲットとした。スパッタガスには純アルゴンガスを用いた。スパッタガス圧を0.2Paに設定し、ターゲット面に対し平行に保持された室温～350℃のガラス基板上に高周波投入電力40Wで、スパッタ成膜を行なった。図1に、基板温度200℃で作製した該 Ga_2O_3 - In_2O_3 薄膜における典型的な電気的特性の $\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})$ 組成依存性を示す。作製した膜をx線回折により分析した結果、Gaが45原子%～49原子%の範囲で作製した膜において GaInO_3 相が検出できた。この膜の平均厚さは420nmにあり、室温から350℃の基板温度で得られた膜の抵抗率は $5.0 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 、移動度は約 $20 \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 、キャリア濃度は $4 \sim 5 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ の範囲であった。また、作製した膜の平均可視光透過率は80%であった。尚、スパッタ時に酸素を導入して成膜した結果、平均可視光透過率は85%に上昇した。しかし、酸素を入れ過ぎると膜の抵抗率はかえって高くなった。さらに Ga_2O_3 - In_2O_3 のGaをYで5原子%置き換えた該膜を作製した結果、抵抗率は $3.9 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ まで低下した。また基板を垂直に保持して成膜した場合でも、上記とほぼ同様の結果が得られた。一方、基板温度350℃で作製した場合では、電気的特性を損なうことなく該透過率は87%になった。

【0009】

【実施例 2】実施例1において使用したターゲットにIV族元素としてSi、Ge、Sn、Pb、Ti、Zrを最大10原子%添加した膜をそれぞれ作製した結果、いずれの膜も添加前に比べ平均可視光透過率が低下することなく抵抗率を20%以上低くすることができた。また、作製したIV族元素添加該酸化物膜の平均可視光透過率は80%以上であった。また、膜作製時に酸素を分圧で加えたところ該透過率は85%になったが、抵抗率は高くなる傾向を示した。尚、基板を垂直に保持して成膜した場合でも、上記とほぼ同様の結果が得られた。一方、基板温度350℃で作製した場合では、電気的特性を損なうことなく透過率を85%まで改善することができた。

【0010】

【実施例 3】実施例1と同じ条件に加え、VII族元素を含むドーパントとして CF_4 ガスをスパッタ装置内に分圧 $1 \times 10^{-2} \text{Pa}$ まで導入し、成膜を行なった。作製した膜の平均厚さは380nmであり、室温で作製した膜では抵抗率を15%以上低くすることができた。また、作製したフッ素添加該酸化物膜の平均可視光透過率は80%以上であった。尚、基板を垂直に保持して成膜した場合でも、上記とほぼ同様の結果が得られた。一方、基板温度350℃で作製した場合では、電気的特性を損なうことなく透過率を85%まで改善することができた。

【0011】

【実施例 4】実施例1、2あるいは3の膜作製において、 Ga_2O_3 粉末および In_2O_3 粉末あるいはそれらに加え添加物として導入するドーパント材料粉末を1-10原子%の範囲で添加、均一に混合後、直径80mmに成型した後焼結した焼結体ターゲットを使用した。いずれの場合においても焼成粉末ターゲットを用いて作製した透明導電膜の電気的・光学的特性とほぼ同様の結果が得られた。また、同様の結果は焼結体ターゲットを用いた直流マグネトロンスパッタ法によっても実現できることを確認した。

【0012】

【実施例 5】大気圧CVD法により、Ga原料としてGaアセチルアセトネート $[\text{Ga}(\text{acac})_3]$ 、In原料としてインジウムアセチルアセトネート $[\text{In}(\text{acac})_3]$ 、酸素原料として H_2O を用い、全ての原料を加熱されたステンレス製容器に充填し、ステンレス配管を通じて原料ガスをキャリアガスとともに、石英リアクタ内にセットされ350℃に加熱されているガラス基板に向けて供給し該酸化物膜から成る該透明導電膜を該ガラス基板上に作製した。尚、原料温度は、それぞれ85℃、150℃、73℃、並びにキャリアガス流量は、それぞれ500CCM、200CCM、 $2.6 \times 10^{-3} \text{mol/min}$ であった。作製した膜は厚さ400nm、抵抗率 $2.6 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ 、平均可視光透過率は85%

以上であった。また、該膜をx線回折により分析を行なったところ、実施例1~4で得られた膜の場合と同様の GaInO_3 が弱いながらも検出された。

【0013】本発明になる透明導電膜は、前記実施例のみに限定されるものではなく、種々の原材料、例えば、前記実施例においては、すべての原料に酸化物を利用していたが、III族を含む酸化物や気化しやすい低級酸化物、アセテート、あるいはアルコレートのような有機金属錯体等各種の化合物を適宜組み合わせる利用することができる。即ち、Ga原料として、塩化ガリウム(GaCl_3)のような塩、 $\text{Ga}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ のようなアルコキシド、あるいはハロゲン化物、さらに $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ のような有機金属錯体、またジメチルGa [$\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$]、ジエチルGa [$\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$]のようなアルキル化合物等多くの錯塩や錯体が利用できる。また、III族元素であるInについても上記と同様の化合物群が利用できる事は言うまでもない。

【発明の効果】本発明になる透明導電膜は、バンドギャップが従来型透明導電膜とほぼ同様の3.4 eV、光屈折率は約1.8であり高いキャリア密度が容易に得られることが大きな特徴である。その結果、高導電性が得られ易く、しかも可視光領域における吸収が非常に少ないという効果が得られた。その結果、透明導電膜に対する多様なニーズに対応できる効果や、該透明導電膜は適度な化学薬品耐性を実現できるという効果が得られた。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1で作製した擬2元系 $\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{In}_2\text{O}_3$ の電気的特性のGa/(Ga+In)組成依存性。

【符号の説明】

- 1.....抵抗率
- 2.....キャリア密度
- 3.....移動度

【図1】

